

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年3月28日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/24153 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/00, 7/02, 7/42, C01B 33/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08308

(22) 国際出願日: 2001年9月25日 (25.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-290846 2000年9月25日 (25.09.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 資生堂 (SHISEIDO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西浜脩二 (NISHIHAMA, Shuji) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都

筑区早瀬2丁目2番1号 株式会社 資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 岩橋祐司 (IWAHASHI, Yuji); 〒221-0044 神奈川県横浜市神奈川区東神奈川1-11-8 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

[続葉有]

(54) Title: METAL OXIDE/SILICA COMPOSITE AND COSMETIC COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属酸化物/シリカ複合体並びにそれを含む化粧品

(57) Abstract: A metal oxide/silica composite which comprises a finely dispersed system comprising metal oxide particles having a primary particle diameter of 1 to 1000 nm and silica particles which are both dispersed in each other substantially in the state of primary particles; and a metal oxide/silica composite, characterized in that it is prepared by admixing (1) a dispersion containing a silica sol having a primary particle diameter of 1 to 150 nm and (2) a particulate metal oxide or metal oxide sol having a primary particle diameter of 1 to 1000 nm. In particular, the metal oxide/silica composite, wherein the particulate metal oxide or metal oxide sol comprises one or more of titanium oxide, zinc oxide and cerium oxide. A cosmetic comprising the above metal oxide/silica composite. The metal oxide/silica composite exhibits enhanced dispersion of the metal oxide and thus can be used for preparing an ultraviolet ray protecting powder and cosmetic which have satisfactory ultraviolet ray protecting capability and transparency.

(57) 要約:

本発明は、金属酸化物の分散性が高く、紫外線防御能と透明性が十分得られる紫外線防御粉体及び化粧品を提供することを目的とする。

一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物が、実質的に一次粒子の状態でシリカ粒子と互いに微分散した金属酸化物/シリカ複合体。(1)一次粒子径1～150nmのシリカゾルを含有する分散体と、(2)一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルを混合して得られることを特徴とする金属酸化物/シリカ複合体。特に微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルが酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムの1種又は2種以上からなる金属酸化物/シリカ複合体。及びそれを配合した化粧品。

WO 02/24153 A1



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

金属酸化物／シリカ複合体並びにそれを含む化粧料

本出願は、2000年9月25日付け出願の日本国特許出願2000-290846号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

[技術分野]

本発明は金属酸化物／シリカ複合体並びにそれを含む化粧料、とくにその金属酸化物の分散性の向上に関する。

[背景技術]

酸化チタン、酸化亜鉛等の紫外線防御粉体は、オクチルメトキシシンナメート等に代表される紫外線吸収剤に比べ、安全性が優れるというメリットを有する反面、塗布時に白っぽくなり、仕上がりが不自然となるというデメリットを有していた。これに対して、酸化チタンをシリカ等の透明粉末でコーティングすると、粉末の透明性は向上することが知られている。また、酸化チタン、酸化亜鉛等の超微粒子粉末及びゾル溶液を化粧料に配合した場合、従来の酸化亜鉛、酸化チタンを配合した系に比べ、透明性が向上することが知られていた。

しかしながら、酸化チタンをシリカ等の透明粉末でコーティングすると、コーティングの割合が増えるにつれ紫外線防御機能が低下する傾向が見られた。また、酸化チタン、酸化亜鉛等の超微粒子粉末及びゾル溶液を化粧料に配合した場合、経時で粉末又はゾルが沈降、凝集し、紫外線防御能の低下やまた安定性に悪影響を与える等の結果になることが確かめられている。

[発明の開示]

本発明の目的は、金属酸化物の分散性が高く、紫外線防御能と透明性が十分得られる紫外線防御粉体及び化粧料を提供することにある。

本発明者は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の紫外線防御能を有する金属

酸化物からなる微粒子分散体又はゾル溶液とシリカゾルを直接混合することにより、両者が凝集して得られるゲルを得た。さらに本発明者は、互いに凝集しないようなpHを有する微粒子分散体又はゾル溶液及びシリカゾル分散体を混合した後、酸又はアルカリを用いてシリカゾルと金属酸化物を同時に凝集、沈降させるようなpHに調整することで、この両者が複合化した粉末を得た。そして、本発明者は、これらの粉末がシリカ粒子と実質的に一次粒子のままの金属酸化物が互いに微分散した構造を持ち、高い透明性及び紫外線防御能を有することを見出した。また、本発明者はこの複合粉末を配合したサンスクリーンは、高い紫外線防御能を持ちながら、塗布時の白っぽさ等のない自然な仕上がりを与えることを見出して本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の金属酸化物／シリカ複合体は、一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物が、実質的に一次粒子の状態でシリカ粒子と互いに微分散したことを特徴とする。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体においては、(1) 一次粒子径1～150nmのシリカゾルを含有する分散体と、(2) 一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルを混合して得られることが好適である。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体においては、前記分散体と、微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルを混合後、溶液のpHを変えることでシリカ及び金属酸化物を同時に凝集、沈降させて得られることが好適である。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体においては、微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルが酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムの1種又は2種以上からなることが好適である。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体は、金属酸化物／シリカ複合体がゲル状組成物であることを特徴とする。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体は、前記ゲル状組成物を乾燥させて得られる粉末状組成物であることを特徴とする。

また、本発明の金属酸化物／シリカ複合体においては、金属酸化物の複合量が複合体全量に対して5～90重量%であることが好適である。

また、本発明の化粧料は、前記金属酸化物／シリカ複合体を配合したことを特徴とする。

〔図面の簡単な説明〕

図 1 は、酸化チタン／シリカ複合体（実施例 1）及び比較例 1 の透過率を示す図である。

図 2 は、酸化チタン／シリカ複合体（実施例 1－2 及び 1－3）の透過率を示す図である。

図 3 は、酸化チタン／シリカ複合体（実施例 1－2）の X 線回折パターンを示す図である。

図 4 は、酸化チタン／シリカ複合体の走査電子顕微鏡写真である。

図 5 は、酸化チタン／シリカ複合体の TEM 写真である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明の詳細な内容について説明する。

本発明で挙げたシリカゾルは溶液中で均一に分散した微細なコロイダルシリカである。市販品としては、日産化学社製の「スノーテックス」シリーズが挙げられる。このとき用いられる分散媒は水、イソプロパノール、メチルエチルケトン等、シリカゾル粒子の分散安定性に影響を与えないものならば何でも構わない。また分散媒が水溶液である場合、複合化させる金属酸化物微粒子又は金属酸化物ゾルの等電点に合わせ、酸性又は塩基性のどちらかのシリカゾル溶液を選択し、それを利用することで金属酸化物／シリカ粒子の生成をコントロールし、より各粒子が均一分散化した機能性の高い複合体を合成することも可能である。

本発明で用いられるシリカゾルの粒径は 1～150 nm、好ましくは 5～100 nm である。これ以上粒子径が大きすぎても、また、逆に小さすぎてもシリカゾルはチタニアゾル粒子の間にうまく入り込めず、チタニアゾルを均一に分散することができない。結果として酸化チタン及びシリカ粒子の凝集塊が生成し、紫外線防御能の低下及び外観の白さの目立ちを引き起こしてしまう。

本発明で挙げた微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルは酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムの 1 種又は 2 種以上から選ばれる金属酸化物又はゾル粒子である。この金属酸化物又はゾル粒子は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムの 2 種以上の固溶体

でもよく、また他の金属酸化物との固溶体でもよい。一次粒子径は1～1000 nm、好ましくは5～500 nmである。これ以上粒子径が大きいとシリカゾルを複合化させる効果が見られず、逆にシリカを配合した分、紫外線防御機能が低下してしまう。また、これ以下の粒子径の金属酸化物又はゾルで複合化した粉末では高い紫外線防御能を有する素材が得られない。

本発明で用いられる、複合体をゲル化させるためのpH調整剤としては、一般的な酸、アルカリ剤が用いられる。酸の例としては塩酸、酢酸、クエン酸、硫酸、リン酸、硝酸などが挙げられる。アルカリ剤の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア水等が挙げられる。

本発明の金属酸化物／シリカ複合体中の金属酸化物の複合量は全体量の5～90重量%、好ましくは25～80重量%である。これ以下の配合量では目的とする紫外線防御能を有する素材が得られず、これ以上であると製造の際、金属酸化物又はゾル粒子が凝集してしまい、かえって得られた素材の紫外線防御能が低下してしまう。

複合体の乾燥温度は室温～200℃、好ましくは80～120℃である。複合体を乾燥させることでシリカゾル同士の縮合が起こり、チタニアゾル微粒子を安定に分散、保持することができるため、シリカゾルは初めの形状を維持しない形で複合体を形成することが望ましい。

金属酸化物又はゾルとシリカゾルを複合化させる際、同時に他の金属酸化物又はゾルを配合、複合化させることもできる。例えば酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化鉄、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム、酸化コバルト等の金属酸化物又はゾル粒子を複合化することができる。また金コロイド粒子等の金属微粒子も複合化させることができる。

本発明で得られた金属酸化物／シリカ複合体は、必要に応じてアルミニウムステアレート、ジンクミリスレート等の脂肪酸石鹸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、キャンデリラロウ、カルナバロウ等のワックス類、ポリオキシエチレン変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等の変性シリコーン、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン油、あるいはデキストリン脂肪酸エステル等で疎水化処理して用いることができる。

本発明の化粧品には、本発明の効果を損なわない範囲で通常化粧品に用いられる成

分を配合することができる。例えばワセリン、ラノリン、セレスイン、カルナバロウ、キャンデリラロウ、高級アルコール等の固形、半固形油分、スクワラン、流動パラフィン、エステル油等の流動油分、シリコーン油等の油分、ヒアルロン酸ナトリウム、グリセリン等の保湿剤、カチオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤等の界面活性剤、顔料、防腐剤、香料、賦活剤等を適宜配合することができる。

以下に本発明を実施例、比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。本発明者は、下記の実施例 1～5 及び比較例 1～4 の紫外線防御性を有する粉体を製造した。実施例はシリカゾルを用いており、比較例はシリカゾルを用いず製造した。

<実施例 1-1>

スノーテックス O (日産化学製シリカゾル、シリカ含有量 20%、一次粒子径 10～20 nm) 50 g と TSK-5 (石原産業製チタニアゾル、ルチル型、酸化チタン含有量 30%、一次粒子径 10～100 nm) 100 g を混合し、均一になった分散液に 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH=9 に調整することで、ゲル状の物質が得られた。これをろ過、水洗を 5 回以上繰り返すことで得られた固形物を 100～110℃で乾燥させ、水分を揮散させることで酸化チタン/シリカ複合体粉末を得た。

<実施例 1-2>

スノーテックス O (日産化学製シリカゾル、シリカ含有量 20%、一次粒子径 10～20 nm) 15 g とチタニアゾル水溶液 268 ml (pH=1、アナターゼ型 TiO_2 として 8 g 含有、一次粒子径 10～100 nm) を混合し、均一になった分散液に 0.1 M 水酸化カリウム水溶液を滴下し、pH=8.5 に調整することで、ゲル状の物質が得られた。これをろ過、水洗を 5 回以上繰り返すことで得られた固形物を 90℃で乾燥させ、水分を揮散させることで酸化チタン/シリカ複合体粉末を得た。

<実施例 1-3>

スノーテックス O (日産化学製シリカゾル、シリカ含有量 20%、一次粒子径 10～20 nm) 40 g とチタニアゾル水溶液 268 ml (pH=1、アナターゼ型 TiO_2 として 8 g 含有、一次粒子径 10～100 nm) を混合し、均一になった分散液に 0.1 M 水酸化カリウム水溶液を滴下し、pH=8.5 に調整することで、ゲル状

の物質が得られた。これをろ過、水洗を5回以上繰り返すことで得られた固形物を90℃で乾燥させ、水分を揮散させることで酸化チタン／シリカ複合体粉末を得た。

<実施例2>

100gのスノーテックス30（日産化学製シリカゾル、シリカ含有量30%、一次粒子径10～20nm）と100gのTSK-5を混合した。この分散液に0.5M希塩酸を滴下し、pH7～8に調整した。得られたゲルをろ過、水洗を5回以上繰り返した。100～110℃で乾燥させることで酸化チタン／シリカ複合体粉末を得た。

<実施例3>

スノーテックスXL（日産化学製シリカゾル、シリカ含有量40%、一次粒子径40～60nm）中にWO99/25654の実施例中で述べられている酸化亜鉛粉末（一次粒子径50～100nm）をシリカゾル：酸化亜鉛＝25：75の割合になるように分散させた。分散体中に0.1M希塩酸を滴下し、ゲル状になったものを乾燥、粉碎した。この粉末を水洗し再び乾燥させ、酸化亜鉛／シリカ複合体粉末を得た。

<実施例4>

シリカゾル／イソプロピルアルコール分散体（IPA-ST、シリカ含有量30%、一次粒子径10～20nm）と酸化セリウムゾル（一次粒子径50～100nm）をシリカゲル：酸化セリウム＝35：65になるように混合する。得られた分散体をニーダーを用いて攪拌しながら乾燥させ、酸化セリウム／シリカ複合体粉末を得た。

<実施例5>

スノーテックスO（日産化学製シリカゾル）15gとアルミナゾル100（アルミナ含有量10～11%）30gを混合した。この混合物をチタニアゾル（TSK-5）100gと混合し、均一となった分散液に0.2M水酸化ナトリウム溶液を滴下し、pH＝7に調整することで、ゲル状の物質が得られた。これをろ過、水洗を5回以上繰り返すことで得られた固形物を100～110℃で乾燥させ、水分を揮散させることで酸化チタン／シリカ／アルミナ複合粉体を得た。

<比較例1>

微粒子酸化チタン（酸化チタン100AL、テイカ製、一次粒子径約30nm）とアエロジル#200（日本アエロジル製シリカゲル、一次粒子径約12nm）を3：

1で混合し、エミードを用いて1分間攪拌混合したものを試作した。これを比較例1とした。

<比較例2>

30gの水ガラスを150gの水に溶解させた溶液中に、100gのチタニアゾルTSK-5を添加した。この溶液を0.5M希塩酸を用いてpH7~8に調整した後、ニーダーで加熱乾燥した。得られた粉末を水洗、乾燥後粉砕し、これを比較例2とした。

<比較例3>

メタケイ酸ナトリウム20gを300gの水に溶解させた中に、WO99/25654の実施例中で述べられている酸化亜鉛粉末を分散させ、1M希塩酸溶液を用いてpH=8に調整した。この分散体をろ過、洗浄し、乾燥させて得られた粉末を比較例3とした。

<比較例4>

酸化セリウムゾルとオルトケイ酸テトラエチルを酸化セリウム：シリカ分が65：35の割合になるよう混合し、80℃で12時間加熱加水分解した。得られた反応物をろ過、洗浄したものを乾燥、粉砕した。これを比較例4とした。

本発明者は、前記粉体を用いて、以下の比較実験を行った。

比較実験1-1

本発明者は、本発明の酸化チタン／シリカ複合体である実施例1-1の粉体と、単なる酸化チタン粒子とシリカ粒子の混合物である比較例1の粉体との比較を行った。

実施例1-1及び比較例1で得られた粉末をそれぞれ粉末：ヒマシ油の割合が1：9になるようにヒマシ油中に混合し、各々の粉末とヒマシ油のスラリーを作成し、各スラリーを三本ローラーでそれぞれ混練した。混練が終了したら、5μm厚のアプリケーターで石英板状に塗膜を形成し、その塗膜の紫外線透過率を分光光度計（U-3410、日立製作所製）にて測定した。

図1は比較実験1で得たスラリーの測定結果である。図1の結果から実施例1-1は、290~320nmのUVBに対する紫外線透過率が比較例1と同程度であるものの、酸化チタン粒子とシリカ粒子が複合化することにより、可視領域に関しては比較例1に比べ全般に透過率が高くなり、同じ紫外線防御能を有しながら透明性が高く、

優れた機能を有するようになることが確かめられた。

比較実験 1 と同様に、酸化チタンゾルとシリカゾルから製造された酸化チタン／シリカ複合体である実施例 1－2 及び実施例 1－3 の粉末とヒマシ油のスラリーを作成し、塗膜を形成させ、その塗膜の紫外線透過率を分光光度計（U－3410、日立製作所製）にて測定した結果である。

図 2 にその結果を示す。実施例 1－1 と同様、酸化チタン粒子とシリカ粒子が複合化することにより、実施例 1－2、実施例 1－3 も紫外線防御効果及び透明性に優れた粉体となっていることがわかる。

複合体の X 線回折パターン

次に、本発明者は、金属酸化物／シリカ複合体の X 線回折による分析を試みた。図 3 は、実施例 1－2 の酸化チタン／シリカ複合体の X 線回折パターンである。図 3 の結果より、酸化チタンのメインピーク以外目立ったピークがないことがわかる。これは、酸化チタン／シリカ複合体中で酸化チタンが実質的に一次粒子の状態で分散していることを示している。

金属酸化物の複合量

本発明者は下記表 1 の組成の酸化チタン／シリカ複合体を製造し、金属酸化物の複合量の検討を行った。比較実験 1 に準じて、310 nm の複合体の透過率を測定し、下記評価基準に従って紫外線防御効果を評価した。

（評価基準：紫外線防御効果）

- ◎ 310 nm の透過率が 10 % 未満
- 310 nm の透過率が 10 % 以上 20 % 未満
- △ 310 nm の透過率が 20 % 以上 30 % 未満
- × 310 nm の透過率が 30 % 以上

表 1

| 酸化チタン量 (重量%) | シリカ量 (重量%) | 紫外線防御効果 |
|-----------------|---------------|---------|
| 1 | 99 | × |
| 5 | 95 | ○ |

| | | |
|-----|-----|---|
| 1 0 | 9 0 | △ |
| 3 0 | 7 0 | ○ |
| 5 0 | 5 0 | ◎ |
| 7 5 | 2 5 | ◎ |
| 8 5 | 1 5 | ○ |
| 9 0 | 1 0 | ○ |
| 9 5 | 5 | △ |

表 1 の結果より、金属酸化物／シリカ複合体における金属酸化物の複合量は 5 ～ 9 結果を表 2 に 0 重量%、好ましくは 2 5 ～ 8 0 重量%であることがわかる。

次に本発明者は、酸化チタン／シリカ複合体中の酸化チタン濃度と $d=3.25$ (ルチル型酸化チタンの $(hk1) = (110)$ 面を示すピーク) における半値幅の関係を調べた。示す。

表 2

| 酸化チタン濃度 | $d=3.25$ における半値幅 (酸化チタン100%を1とする) |
|---------|-----------------------------------|
| 1 7 % | 1 . 4 0 |
| 6 0 % | 1 . 2 2 |
| 8 8 % | 1 . 1 1 |
| 1 0 0 % | 1 . 0 0 |

表 2 の結果より、酸化チタン量の少ないものほど半値幅が大きく、酸化チタンの結晶性が悪くなっていることがわかる。これは、複合体中で酸化チタンが一次粒子の状態で均一に分散していることを示している。

図 4 に本発明の酸化チタン／シリカ複合体 (実施例 1 - 2) の走査電子顕微鏡写真を示す。図 4 より実質的に一次粒子の状態の酸化チタン及びシリカを確認することができ、均一に分散していることがわかる。

複合体の比表面積

次に、本発明者は酸化チタン／シリカ複合体の比表面積について調べた。結果を表 3 に示す。(1)、(2) は原料であり、(3) は複合体の測定値、(4) は複合体の計算予想値である。

表 3

| 比表面積 (m ² /g) | |
|------------------------------------|-------|
| (1) 乾燥チタニアゾル | 265.7 |
| (2) シリカゾル | 239.8 |
| (3) 酸化チタン/シリカ複合体 (酸化チタン:シリカ=70:30) | 291.3 |
| (4) (1) 及び (2) から計算した酸化チタン/シリカ複合体 | 257.9 |

表 3 の結果より、原料であるチタニアゾル及びシリカゾルから計算した酸化チタン/シリカ複合体よりも実測値の酸化チタン/シリカ複合体のほうが比表面積が大きくなっていることがわかる。したがって、複合体を形成することによって、互いの粒子の凝集を起こしにくくしているといえる。

比較実験 2

本発明者は、実施例 2 及び比較例 2 で得られた粉末を用いて O/W 乳化型サンスクリーンを試作した。そして化粧料において、酸化チタンゾルとシリカゾルにより複合化させた本発明の実施例 2 の粉体を用いた化粧料と、シリカゾルを用いず複合化させた比較例 2 の粉体を用いた化粧料との比較を行った。処方を表 4 に、試作方法を下記に示す。

表 4

実施例 6 O/W 乳化型サンスクリーン

| | |
|------------------|----|
| 1. 実施例 2 で得られた粉末 | 12 |
| 2. 亜鉛華 | 5 |
| 3. ステアリン酸 | 2 |
| 4. セチルアルコール | 1 |
| 5. ワセリン | 5 |

| | |
|-------------------------------|------|
| 6. シリコーン油 | 2 |
| 7. 流動パラフィン | 10 |
| 8. グリセリルモノステアリン酸エステル (自己乳化型) | 1 |
| 9. ポリオキシエチレン(25モル)モノオレイン酸エステル | 1 |
| 10. ポリエチレングリコール1500 | 5 |
| 11. ビーガム | 0.5 |
| 12. 精製水 | 55.5 |
| 13. 香料 | 適量 |
| 14. 防腐剤 | 適量 |

[試作方法]

12に10を加え加熱溶解後、11を加え、ホモミキサーで均一に分散し70℃に保つ、これを水相とする。3～9及び13、14を混合し、加熱溶解して70℃に保つ、これを油相とする。水相に1及び2の粉末を添加し、ホモミキサーで分散させる。これに油相を加えホモミキサーで均一に乳化分散し、乳化後かき混ぜながら35℃まで冷却する。以上のようにして実施例6のサンスクリーンを得た。

実施例6のO/W乳化型サンスクリーンにおいて、実施例2で得られた粉末の代わりに比較例2で得られた粉末を配合したものを比較例5とした。この実施例6及び比較例5を肌上に塗布し、塗布直後の白さの目立ちを目視にて判断した。評価基準は、下記の通りである。結果を表5に示す。

(評価基準：透明性)

- 透明性がある
- △ 多少白さが目立ち、透明性が少ない
- × 白さが目立ち、透明性がない

表5

| | 実施例6 | 比較例5 |
|-----|------|------|
| 透明性 | ○ | △ |

表 5 の結果より、実施例 2 の微粒子酸化チタンが一次粒子の状態でシリカ粒子と互いに微分散した複合体を含む実施例 6 は、塗布直後も白さが目立たず、仕上がりのきれいなサンスクリーンであることがわかる。これに対し、酸化チタンの微分散が不十分な比較例 2 の粉体を含む比較例 5 は、塗布時に白さが目立つことがわかる。また、比較例 5 は均一に塗りのぼすことが困難であった。したがって、複合体製造の際、シリカゾルを用いないと本発明のように酸化チタンを高度に分散させることができないことがわかる。

比較実験 3

本発明者は、実施例 3 及び比較例 3 で得られた粉末を用いて油性スチックファンデーションを試作した。そして微粒子酸化亜鉛粉末とシリカゾルにより複合化させた本発明の実施例 3 の粉体を用いた化粧料と、シリカゾルを用いず複合化させた比較例 3 の粉体を用いた化粧料との比較を行った。処方を表 6 に、試作方法を下記に示す。

表 6

実施例 7 油性スチックファンデーション

(粉末部)

| | |
|------------------|------|
| 1. 実施例 3 で得られた粉末 | 8 |
| 2. タルク | 2. 8 |
| 3. カオリン | 1 6 |
| 4. マイカ | 3 |
| 5. 二酸化チタン | 1 6 |
| 6. ベンガラ | 1 |
| 7. 黄酸化鉄 | 3 |
| 8. 黒酸化鉄 | 0. 2 |

(油相部)

| | |
|--------------------|-----|
| 9. 固形パラフィン | 3 |
| 10. マイクロクリスタリンワックス | 7 |
| 11. ワセリン | 1 5 |

| | |
|------------------|----|
| 12. ジメチルポリシロキサン | 3 |
| 13. スクワラン | 5 |
| 14. パルミチン酸イソプロピル | 17 |
| 15. 酸化防止剤 | 適量 |
| 16. 香料 | 適量 |

[試作方法]

9～15を85℃で溶解し、これに十分混合された粉末部を攪拌しながら添加する。次にコロイダルミルで磨砕分散する。16を加え、脱気後70℃で容器に流し込み冷却して実施例7のファンデーションを得た。

実施例7の油性スチックファンデーションにおいて、実施例3で得られた粉末の代わりに比較例3で得られた粉末を配合したものを比較例6とした。

この実施例7及び比較例6を肌上に塗布し、塗布直後の白さの目立ちを目視にて判断した。評価基準は、前記の通りである。結果を表7に示す。

表7

| | 実施例7 | 比較例6 |
|-----|------|------|
| 透明性 | ○ | △ |

表7の結果より、実施例3の複合体を含む実施例7は、塗布直後も白さが目立たず、仕上がりのきれいなファンデーションであったのに対し、比較例3の粉体を含む比較例6は、塗布時に白さが目立つことがわかる。また、比較例6は均一に塗りのぼすことが困難であった。したがって、酸化チタン同様、酸化亜鉛に関しても分散性が向上しているといえる。

比較実験4

実施例4及び比較例4で得られた粉末を用いて油性スチックファンデーションを試作した。各々の処方を表8に、試作方法を下記に示す。

本発明者は、実施例4及び比較例4で得られた粉末を用いて油性スチックファンデーションを試作した。そして酸化セリウムゾルとシリカゾルにより複合化させた本発

明の実施例 4 の粉体を用いた化粧料と、シリカゾルを用いず複合化させた比較例 4 の粉体を用いた化粧料との比較を行った。処方を表 8 に、試作方法を下記に示す。

表 8

実施例 8 油性スチックファンデーション

(粉末部)

| | |
|------------------|------|
| 1. 実施例 4 で得られた粉末 | 8 |
| 2. タルク | 2. 8 |
| 3. カオリン | 1 6 |
| 4. マイカ | 3 |
| 5. 二酸化チタン | 1 6 |
| 6. ベンガラ | 1 |
| 7. 黄酸化鉄 | 3 |
| 8. 黒酸化鉄 | 0. 2 |

(油相部)

| | |
|--------------------|-----|
| 9. 固形パラフィン | 3 |
| 10. マイクロクリスタリンワックス | 7 |
| 11. ワセリン | 1 5 |
| 12. ジメチルポリシロキサン | 3 |
| 13. スクワラン | 5 |
| 14. パルミチン酸イソプロピル | 1 7 |
| 15. 酸化防止剤 | 適量 |
| 16. 香料 | 適量 |

[試作方法]

9～15を85℃で溶解し、これに十分混合された粉末部を攪拌しながら添加する。次にコロイダルミルで磨砕分散する。16を加え、脱気後70℃で容器に流し込み冷却して実施例 8 のファンデーションを得た。

実施例 8 の油性スチックファンデーションにおいて、実施例 4 で得られた粉末の代

わりに比較例4で得られた粉末を配合したものを比較例7とした。

この実施例8及び比較例7を肌上に塗布し、塗布直後の白さの目立ちを目視にて判断した。評価基準は、前記の通りである。結果を表9に示す。

表9

| | 実施例8 | 比較例7 |
|-----|------|------|
| 透明性 | ○ | △ |

表9の結果より、実施例4の複合体を含む実施例8のファンデーションは、塗布直後も白さが目立たず、仕上がりのきれいなファンデーションであったのに対し、比較例4の粉体を含む比較例7は、塗布時に白さが目立つことがわかる。また、比較例7は均一に塗りのぼすことが困難であった。したがって、酸化チタン同様、酸化セリウムにおいても分散性が向上しているといえる。

以下、本発明の金属酸化物／シリカ複合体を配合した化粧料の実施例をさらに示す。

実施例9 2層タイプ W/Oサンスクリーン

| | |
|----------------------------------|------|
| 1. タルク | 6 |
| 2. ステアリン酸処理した実施例1記載の酸化チタン／シリカ複合体 | 12 |
| 3. ステアリン酸処理微粒子酸化亜鉛 | 8 |
| 4. オクチルメトキシシンナメート | 5 |
| 5. 流動パラフィン | 1 |
| 6. デカメチルシクロペンタシロキサン | 26.8 |
| 7. ジメチルポリシロキサン | 16 |
| 8. ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン | 2 |
| 9. イオン交換水 | 15 |
| 10. 1, 3-ブチレングリコール | 8 |
| 11. 防腐剤 | 0.1 |
| 12. 香料 | 0.1 |

(ステアリン酸処理粉末の製造)

エタノール 100 部に対しステアリン酸 5 部を添加、溶解させる。この中に粉末を 20 部加え、混合する。この分散液を 90℃ 以上で加熱攪拌しながら、溶媒を留去させ、ステアリン酸処理粉末が得られる。

[製造方法]

4～8 を 70℃ で加熱混合し、油相とした。別に 9 中に 10、11 を溶解させ、これを水相とした。油相中に 1～3 の粉末を加え、ホモキサーで分散した。この中に先の水相を添加し、ホモキサーで乳化した。さらに 12 を混合して容器に充填した。

実施例 10 固形粉末ファンデーション

| | |
|------------------------------------|-------|
| 1. シリコーン処理タルク | 11. 4 |
| 2. シリコーン処理マイカ | 41 |
| 3. シリコーン処理二酸化チタン | 10 |
| 4. シリコーン処理した実施例 1 記載の酸化チタン／シリカ複合体 | 10 |
| 5. シリコーン処理した実施例 3 記載の酸化セリウム／シリカ複合体 | 8 |
| 6. シリコーン処理ベンガラ | 1 |
| 7. シリコーン処理黄酸化鉄 | 3 |
| 8. シリコーン処理黒酸化鉄 | 0. 2 |
| 9. ナイロンパウダー | 2 |
| 10. ジメチルポリシロキサン | 8. 5 |
| 11. オクチルメトキシシンナメート | 1 |
| 12. ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン | 0. 6 |
| 13. モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルピタン | 1 |
| 14. オクタン酸イソセチル | 2 |
| 15. エチルパラベン | 0. 2 |
| 16. 香料 | 0. 1 |

[製造方法]

10～15 を加熱溶解した (これを油相とした)。別に 1～9 をブレンダーで混合

し、先の油相と混合した。さらに16を噴霧して均一に混合した。これを粉碎機で粉碎し、中皿に圧縮成型した。

実施例11 W/O型ファンデーション

| | |
|----------------------------|------|
| 1. セリサイト | 5 |
| 2. カオリン | 4 |
| 3. 二酸化チタン | 6 |
| 4. ベンガラ | 0.36 |
| 5. 黄酸化鉄 | 0.8 |
| 6. 黒酸化鉄 | 0.16 |
| 7. 実施例4記載の酸化亜鉛／シリカ複合体 | 4 |
| 8. 流動パラフィン | 5 |
| 9. デカメチルシクロペンタシロキサン | 29 |
| 10. ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン | 4.5 |
| 11. イオン交換水 | 36 |
| 12. 1,3-ブチレングリコール | 5 |
| 13. 防腐剤 | 0.1 |
| 14. 香料 | 0.08 |

[製造方法]

8～10を70～80℃で加熱溶解した（これを油相とした）。また、11に12及び13を溶解した（これを水相とした）。1～7を混合し、これに先の油相を加え、ホモミキサーで混合した。14を加え混合した後、水相を加え乳化し、容器に充填した。

実施例12 口紅

| | |
|------------------------|-----|
| 1. 実施例2記載の酸化チタン／シリカ複合体 | 10 |
| 2. 赤色201号 | 0.6 |
| 3. 赤色202号 | 1 |
| 4. 赤色223号 | 0.2 |
| 5. キャンデリラロウ | 9 |

| | |
|----------------------|------|
| 6. 固形パラフィン | 8 |
| 7. ミツロウ | 5 |
| 8. カルナバロウ | 5 |
| 9. ラノリン | 11 |
| 10. ヒマシ油 | 23.2 |
| 11. 2-エチルヘキサン酸セチル | 17 |
| 12. イソプロピルミリスチン酸エステル | 10 |
| 13. 酸化防止剤 | 適量 |
| 14. 香料 | 適量 |

[製造方法]

1～3を10の一部と混合し、ローラー処理した（これを顔料部とした）。4を10の一部に溶解した（これを染料部とした）。5～13を混合し、加熱溶解した後、顔料部、染料部を加えホモミキサーで均一に分散した。これを型に流し込み急冷し、スティック状とした。

実施例13 O/W乳化型サンスクリーン（リキッドタイプ）

| | |
|---------------------------|------|
| 1. タルク | 3.0 |
| 2. 実施例5の酸化チタン／シリカ／アルミナ複合体 | 12.0 |
| 3. ベントナイト | 0.5 |
| 4. モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン | 0.9 |
| 5. トリエタノールアミン | 1.0 |
| 6. プロピレングリコール | 10.0 |
| 7. イオン交換水 | 51.1 |
| 8. ステアリン酸 | 2.2 |
| 9. イソヘキサデシルアルコール | 7.0 |
| 10. モノステアリン酸グリセリン | 2.0 |
| 11. 液状ラノリン | 2.0 |
| 12. 流動パラフィン | 8.0 |
| 13. 防腐剤 | 0.2 |
| 14. 香料 | 0.1 |

[製造方法]

3を6に分散させ、7の中に加え70℃に昇温したのちホモミキサーで攪拌した。さらにこの中に4、5を加え水相とした。また8～13を70～80℃に加熱溶解し、油相とした。水相に1、2を攪拌しながら添加し、70℃でホモミキサー処理した。この中に70～80℃の油相を徐々に添加し、70℃でホモミキサー処理した。冷却後14を混合して容器に充填した。

本発明によれば、一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物が、実質的に一次粒子の状態でシリカ粒子と互いに微分散した金属酸化物／シリカ複合体を配合することで、金属酸化物の分散性が向上し、紫外線防御能等の微粒子粉体機能を十分に発揮できる化粧料を得ることができる。

請求の範囲

1. 一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物が、実質的に一次粒子の状態でシリカ粒子と互いに微分散した金属酸化物／シリカ複合体。
2. 請求項1の複合体において、(1)一次粒子径1～150nmのシリカゾルを含有する分散体と、
(2)一次粒子径が1～1000nmの微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルを混合して得られることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
3. 請求項1又は2記載の複合体において、分散体と、微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルを混合後、溶液のpHを変えることでシリカ及び金属酸化物を同時に凝集、沈降させて得られることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の複合体において、微粒子金属酸化物又は金属酸化物ゾルが酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムの1種又は2種以上からなることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
5. 請求項1～4記載のいずれかの複合体において、金属酸化物／シリカ複合体がゲル状組成物であることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
6. 請求項5記載のゲル状組成物を乾燥させて得られる粉末状組成物であることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の複合体において、金属酸化物の複合量が5～90重量%であることを特徴とする金属酸化物／シリカ複合体。
8. 請求項1～7のいずれかに記載の金属酸化物／シリカ複合体を配合したことを特徴とする化粧品。

図面

図 1

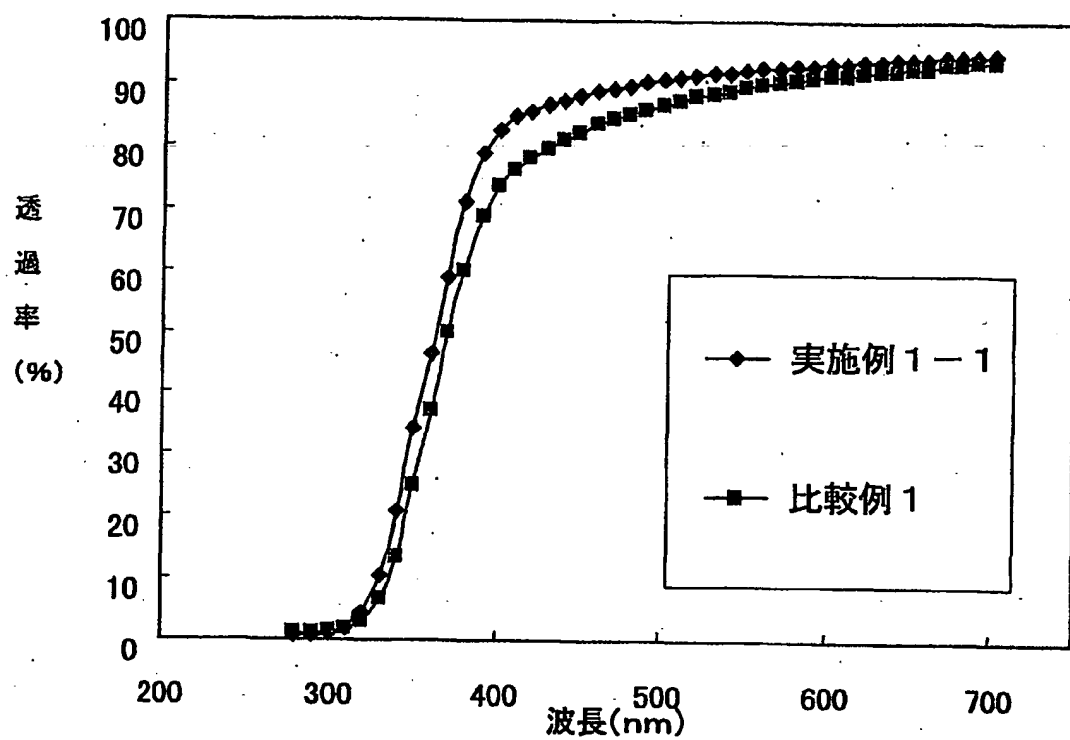


図 2

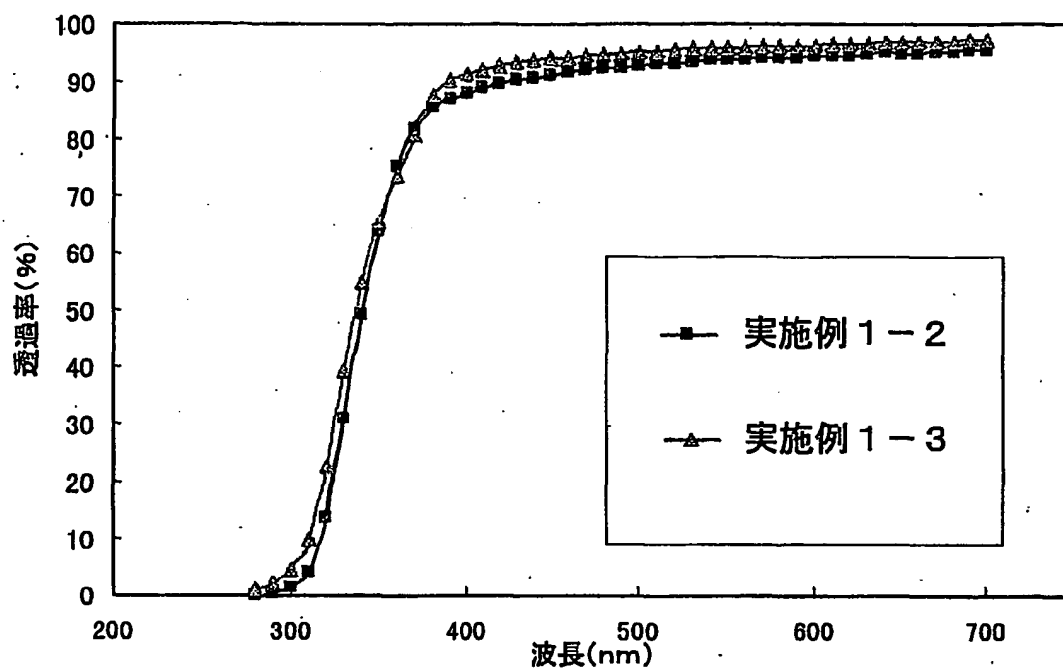


图 3

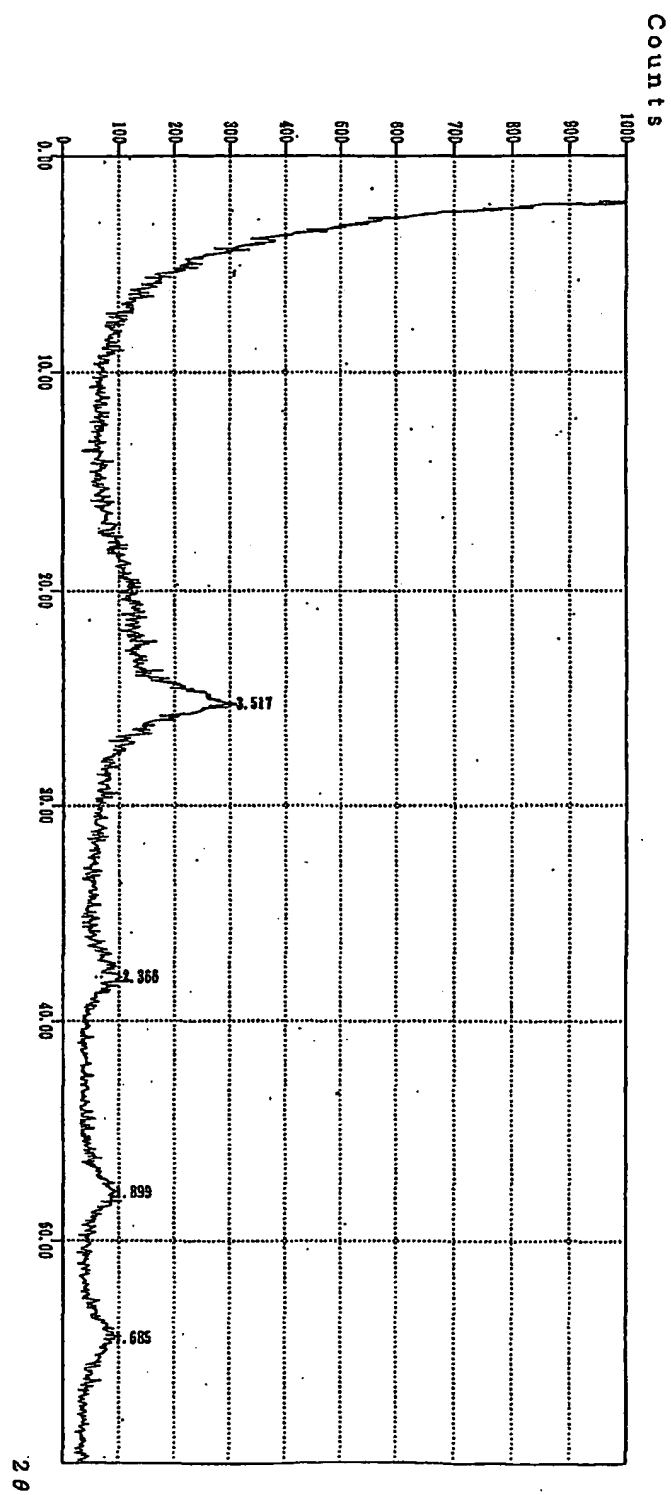
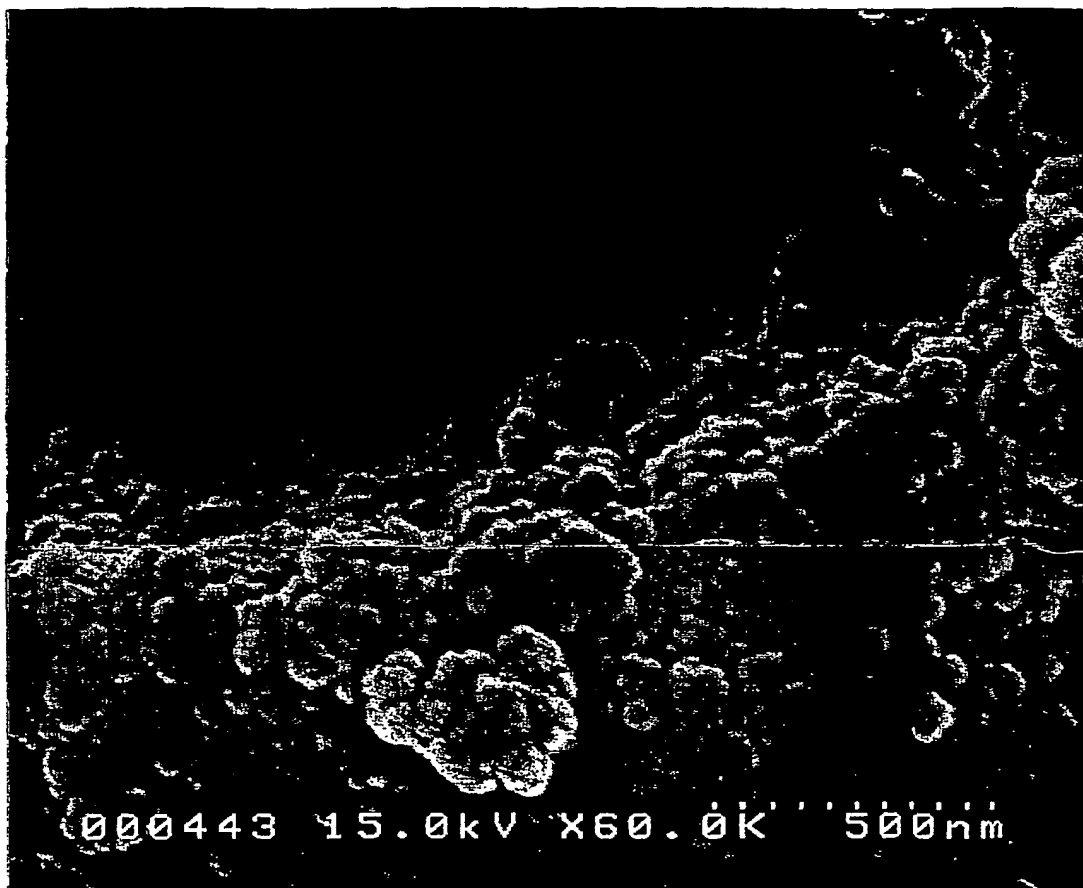
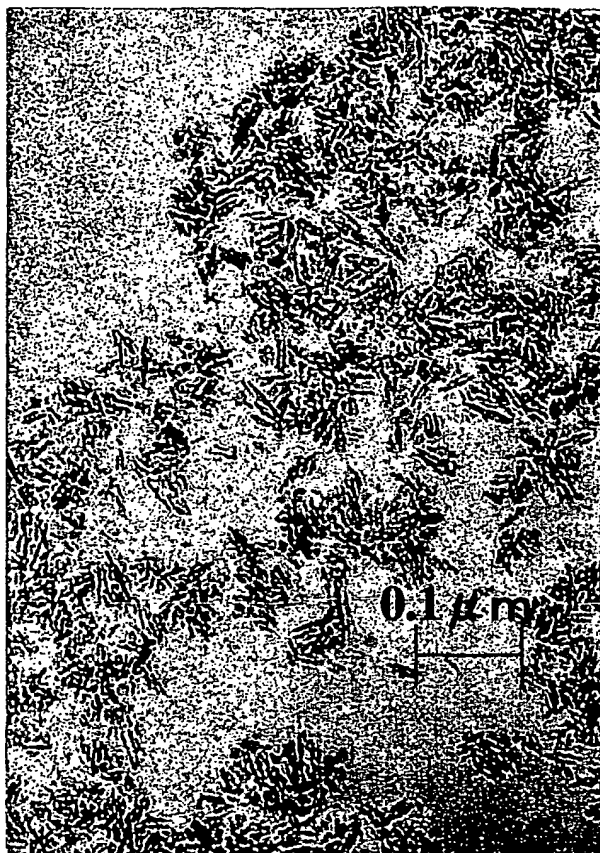


図 4



0 500nm

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/00, A61K7/02, A61K7/42, C01B33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/00, A61K7/02, A61K7/42, C01B33/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 11-001411 A (Shiseido Company, Limited), 06 January, 1999 (06.01.99), Full text (Family: none) | 1-8 |
| X | JP 11-343222 A (Dokai Kagaku Kogyo K.K.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; working example (Family: none) | 1-4, 7, 8 |
| X | JP 11-349467 A (Nippon Muki Kagaku Kogyo K.K.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; working example (Family: none) | 1-4, 7, 8 |
| X | JP 11-147809 A (Kao Corporation), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0009], [0011] (Family: none) | 1-4, 7, 8 |
| PX | EP 1038517 A2 (Shiseido Company, Limited), 27 September, 2000 (27.09.00), Claims; Par. Nos. [0011], [0012]; working example & JP 2000-344509 A & KR 2000063019 A | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2002 (07.01.02)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2002 (22.01.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00, A61K7/02, A61K7/42, C01B33/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00, A61K7/02, A61K7/42, C01B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 11-001411 A (株式会社資生堂) 1999.01.06 全文 (ファミリーなし) | 1-8 |
| X | JP 11-343222 A (洞海化学工業株式会社) 1999.12.14 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 1-4, 7, 8 |
| X | JP 11-349467 A (日本無機化学工業株式会社) 1999.12.21 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 1-4, 7, 8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 佳予子



4 P

9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

| C (続き) . . . 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 11-147809 A (花王株式会社) 1999. 06. 02 特許請求の範囲, 【0009】, 【0011】 (ファミリーなし) | 1-4, 7, 8 |
| PX | EP 1038517 A2 (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 2000. 09. 27 特許請求の範囲, 【0011】, 【0012】, 実施例 &JP 2000-344509 A &KR 2000063019 A | 1-8 |